

PAT-NO: JP02000080232A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 2000080232 A**

TITLE: DISPERSION IMPROVER FOR FLUORORESIN POWDER AND
ORGANIC
RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: March 21, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, HIDEKI	N/A
MASATOMI, TORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DOW CORNING TORAY SILICONE CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11186141

APPL-DATE: June 30, 1999

PRIORITY-DATA: 10199857 (June 30, 1998)

INT-CL (IPC): C08L027/12, C08G077/24 , C08G077/46 , C08L083/12 , C08L101/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dispersion improver capable of homogeneously dispersing fluororesin powder in an organic resin, and to obtain an organic resin composition capable of giving uniform and transparent films containing such dispersion improver and excellent in surface lubricity.

SOLUTION: This dispersion improver for fluororesin powder is a polydiorganosiloxane having on its side chain (A) organic group(s) selected

from the group consisting of polyoxyalkylene chain-contg. organic groups, ≥ 12 C alkyl groups, polydialkylsiloxane chain-contg. organic groups and organic groups of the general formula: $Q1-Si(R5)_2-Q2$ ($R5$ is a 1-10C (non)substituted univalent hydrocarbon group; $Q1$ is a 1-10C alkylene group; $Q2$ is a terminal-blocked polystyrene or polymethylstyrene chain ≥ 3 in polymerization degree) and also on its side chain or molecular chain terminal (B) organic group(s) of the general formula: $F(CF_2)_a-R1$ ($R1$ is an alkylene or alkyleneoxyalkylene; a is an integer of ≥ 3).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に(A)ポリオキシアルキレン鎖含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基および一般式： $-Q^1-Si(R^5)_2-Q^2$ （式中、 R^5 は炭素数1～10の置換または非置換の一価炭化水素基であり、 Q^1 は炭素数1～10のアルキレン基であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。）で表される有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(B)一般式： $F(CF_2)_a-R^1$ （式中、 R^1 はアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、 a は3以上の整数である。）で表される有機基を有するポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤。

【請求項2】 ポリオキシアルキレン鎖の重合度が5以上である、請求項1記載の分散性向上剤。

【請求項3】 ポリジオルガノシロキサン鎖の重合度が5以上である、請求項1記載の分散性向上剤。

【請求項4】 請求項1記載の分散性向上剤を(C)フッ素樹脂粉末と共に(D)有機樹脂に含有させてなる有機樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフッ素樹脂粉末の分散性向上剤および有機樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、テフロン粉末等のフッ素樹脂粉末を有機樹脂に配合して、その物理特性を向上させる方法は知られている。例えば、特開平9-286911号公報には、ポリカーボネート樹脂にフィブリル型ポリテトラフルオロエチレン粉末を含有させ、耐衝撃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得る方法が提案されている。しかし、一般に、フッ素樹脂粉末は表面張力が低く、これを表面張力の高い有機樹脂へ均一に分散させることは難しかった。そのため、フッ素樹脂粉末を有機樹脂に均一に分散させる方法の出現が望まれていた。

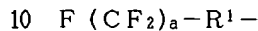
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記問題点を解消するため鋭意検討した結果、フッ素樹脂粉末を有機樹脂中に分散させるに際し、特定のポリジオルガノシロキサンを共存させれば上記問題点は解消されることを見出して本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、フッ素樹脂粉末を有機樹脂に均一に分散させることができるフッ素樹脂粉末の分散性向上剤を提供することであり、また、かかるフッ素樹脂粉末の分散性向上剤を含有し、均質で透明性を有し、表面潤滑性に優れた皮膜を形成する有機樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決する手段】本発明は、側鎖に(A)ポリオ

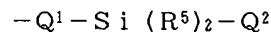
キシアルキレン鎖含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基および一般式： $-Q^1-Si(R^5)_2-Q^2$ （式中、 R^5 は炭素数1～10の置換または非置換の一価炭化水素基であり、 Q^1 は炭素数1～10のアルキレン基であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。）で表される有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(B)一般式：



（式中、 R^1 はアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、 a は3以上の整数である。）で表される有機基を有するポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤、および該分散剤を含有してなる有機樹脂組成物に関する。

【0005】

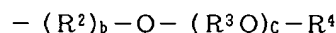
【発明の実施の形態】これを説明するに、本発明に使用されるポリジオルガノシロキサンは、側鎖に(A)ポリオキシアルキレン鎖含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基および一般式：



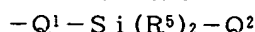
（式中、 R^5 は炭素数1～10の置換または非置換の一価炭化水素基であり、 Q^1 は炭素数1～10のアルキレン基であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。）で表される有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(B)一般式：



（式中、 R^1 はアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、 a は3以上の整数である。）で表される有機基を有するポリジオルガノシロキサンである。ここで、(A)のポリオキシアルキレン鎖含有有機基としては、一般式：



（式中、 R^2 および R^3 は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等で例示される2価炭化水素基であり、 R^4 は末端封鎖基であり、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、アシル基が例示される。また、 b は0または1である。 c は1～300の整数であり、好ましくは5以上の整数である。）で示される基が例示される。炭素数12以上のアルキル基としては、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基が例示される。ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基としては、ポリジメチルシロキサン鎖に結合したアルキレン基もしくはアルキレンオキシアルキレン基が例示される。また、一般式：



（式中、 R^5 は炭素数1～10の置換または非置換の一

4

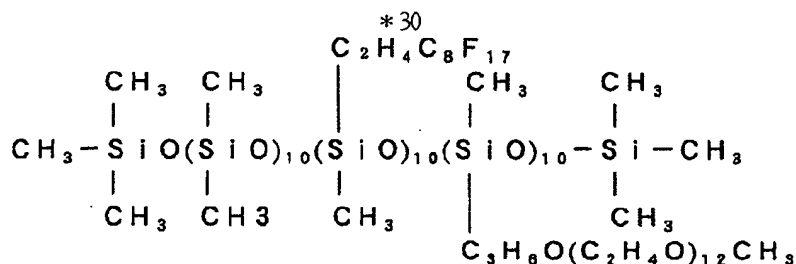
* 上式中、Rは置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、具体的には、炭素原子数1〜30のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が代表的である。Bは、上記の一般式：

で表される有機基である。Dは、ポリオキシアリキレン鎖含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアリキルシロキサン鎖含有有機基および一般式：

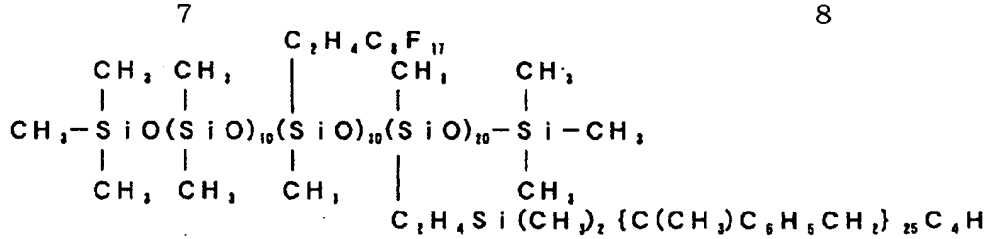
で表される有機基からなる群から選択される有機基である。Eは、R、BおよびDから選択される基である。また、xは0～500の数であり、yは1～500の数であり、zは1～500の数であり、(x+y+z)は2～2,000の範囲であることが好ましい。尚、このポリジオルガノシロキサン⁽¹⁾の末端の片方が(B)のパーフルオロ基含有有機基である場合は、yは0でもよい。尚、このポリジオルガノシロキサンは、(B)のパーフルオロ基含有有機基および(A)の非フッ素系置換基である有機基がシロキサン主鎖に対してグラフト鎖として配列しているものが好ましい。

【0007】このようなポリジオルガノシロキサンとしては、下記に示される化合物が例示される。

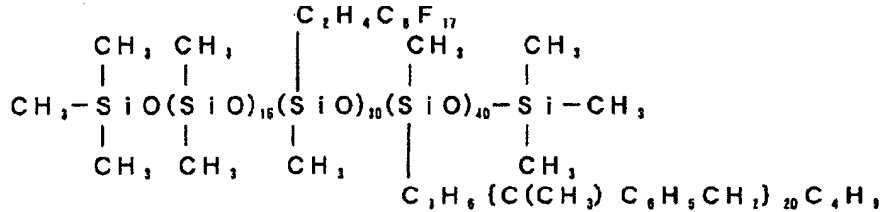
【化2】

$$\begin{array}{cccc} \text{R} & \text{R} & \text{R} & \text{R} \\ | & | & | & | \\ \text{E} - (\text{SiO})_x (\text{SiO})_y (\text{SiO})_z \text{Si} - \text{E} \\ | & | & | & | \\ \text{R} & \text{R} & \text{R} & \text{R} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17} & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & | & | & & | & & | \\ \text{CH}_3 - \text{Si} & \text{O} & (\text{Si O})_{10} & (\text{Si O})_{10} & (\text{Si O})_{10} - \text{Si} & - \text{CH}_3 \\ & | & | & | & | & & | \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & | \\ & & & & & & \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \end{array}$$

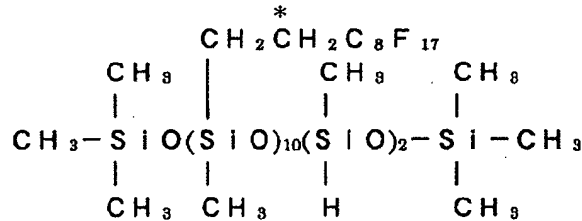
【化4】



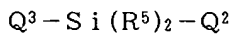
【化12】



【0008】このようなポリジオルガノシロキサンは、
 例えば、平均組成式：



で示されるポリシロキサンに、例えば、式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ で表される片末端アルケニル基含有ポリオキシアルキレン、例えば α -オレフィンのようなアルケニル基含有炭化水素化合物とか、式： $\text{CH}_2=\text{CH}\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O})_{40}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{R}')\}$ （式中、 R' は飽和一価炭化水素基である。）のような片末端ビニル基含有ジメチルポリシロキサン、また、例えば、式：



（式中、 R^5 は炭素数1～10の置換または非置換の一価炭化水素基であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖であり、 Q^3 は炭素数1～10のアルケニル基である。）で表される化合物とを、塩化白金酸等のヒドロシリル化触媒の存在下、必要に応じて有機溶媒を用い、付加反応させることにより製造することができる。

【0009】このようなポリジオルガノシロキサンの分子量は、1,000～100万の範囲内にあることが好ましく、1万～10万の範囲内にあることがより好ましい。また、このポリジオルガノシロキサン中のフッ素原子の含有量は1～70重量%が好ましく、5～50重量%がさらに好ましい。フッ素原子の含有量が1重量%未満ではフッ素樹脂粉末の分散安定機能が十分に発揮できず、70重量%を越えると有機樹脂との相溶性が悪くなる。

【0010】以上のような本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤は、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散性を向上させその分散性を安定化させるので、フッ素樹脂粉末を有機樹脂へ分散させるための分散性向上剤として有※50

※効である。この場合、本成分の配合量は、通常、有機樹脂に分散させるフッ素樹脂粉末100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内である。

【0011】本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤が、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散性を向上させる理由は明確でないが、(B)の有機基がフッ素樹脂粉末への相溶性を示し、また(A)の有機基が有機樹脂への親和性を示し、加えて、ポリオルガノシロキサン鎖が柔軟性に富んでいるため、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散を促進するとともに、フッ素樹脂粉末の凝集を防ぐ働きをしているためと考えられる。

【0012】本発明の有機樹脂組成物は、上記のような本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤を(C)フッ素樹脂粉末と共に(D)有機樹脂に含有させてなるものである。これを説明すると、このフッ素樹脂分散性向上剤の含有量は、通常、(C)成分のフッ素樹脂粉末100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内である。この組成物に使用される(C)成分のフッ素樹脂粉末としては、四フッ化エチレン樹脂粉末、三フッ化塩化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン六フッ化エチレンプロピレン樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末、フッ化ビリニデン樹脂粉末、二フッ化二塩化エチレン樹脂粉末等が例示される。かかる(C)成分のフッ素樹脂粉末の含有量は(D)成分の有機樹脂100重量部に対して0.01～60重量部の範囲内であることが好ましい。

【0013】(D)成分の有機樹脂としては、ビスフェノールA型あるいはビスフェノールZ型のポリカーボネート樹脂、その他のポリカーボネート樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、スチレン樹

脂、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステルとスチレンとの共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルフォン樹脂などが例示され、それらを単独で用いても複数の樹脂を用いてもよい。

【0014】本発明の有機樹脂組成物は、上記本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤と(C)成分のフッ素樹脂粉末と(D)成分の有機樹脂とを混合することによって容易に製造できる。この混合方法としては、例えば、予め本発明の分散性向上剤と(C)成分の混合物を作っておき、この混合物を(D)成分に加えて混合する方法、(D)成分に直接(C)成分と本発明の分散性向上剤とを加えて配合する方法、さらには、予め(D)成分を有機溶剤に溶解しておき、この有機溶剤溶液に(C)成分と本発明の分散性向上剤とを添加して均一に混合する方法が例示される。かかる成分を混合して本発明の有機樹脂組成物を製造するための装置としては、ホモジナ*

*イザー、ラインミキサー、ウルトラディスパーサー、ホモミキサー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザー、超音波分散機等の各種乳化機ないし分散機、ミキサー等の混合装置が例示される。尚、本発明の有機樹脂組成物には、顔料、充填剤、酸化防止剤、耐熱剤、耐候性向上剤、離型剤、難燃剤等を含ませてよい。

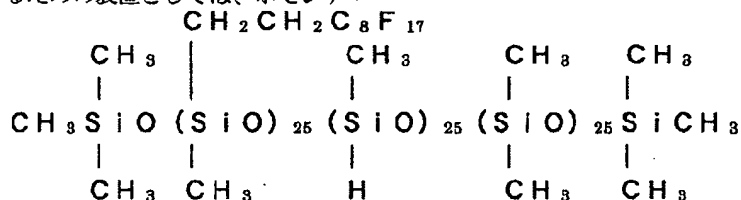
【0015】

【実施例】次に本発明を実施例にて詳細に説明する。実施例中、部とあるのは重量部を意味する。尚、実施例中、有機樹脂中に分散したフッ素樹脂粉末の平均粒径の測定には、粒子径測定装置(COULTER ELECTRONICS INC. 製、CUOLTER MODEL N4MD)を用いた。

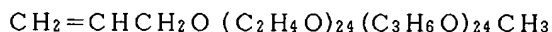
【0016】

【合成例1】フラスコに、平均組成式：

【化14】



で表されるポリオルガノシロキサン(以下、P1という)3.23g、塩化白金酸20ppm(5%イソプロピルアルコール溶液)、式：



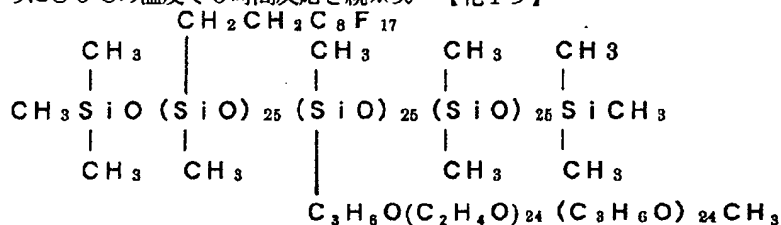
で示されるアリル官能性ポリオキシエチレン12.6g

およびm-キシレンヘキサフルオライド80gを加え、

徐々に加熱した。さらに80℃の温度で6時間反応を続※30

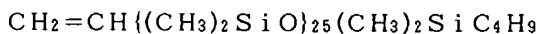
※けた。次いで、140℃で20Torrまで減圧して、有機溶媒や低沸点成分を除去した。このようにして得られた反応生成物を、²⁹Si-NMR、¹³C-NMR、およびFT-IRにより分析したところ、この反応生成物は、次の平均組成式で示されるポリジオルガノシロキサン(以下、P2という。)であることが判明した。

【化15】



【0017】

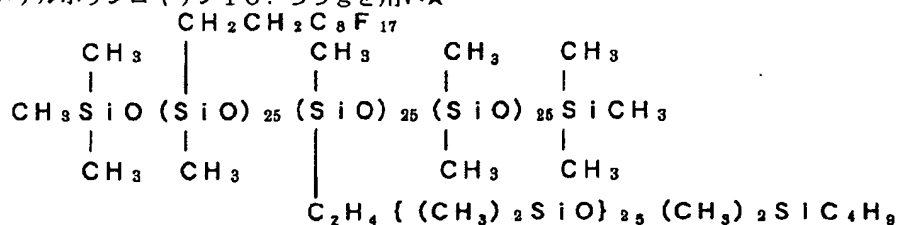
【合成例2】合成例1において、アリル官能性ポリオキシエチレン12.6gの代わりに、式：



で示されるジメチルポリシロキサン10.35gを用い★

★た以外は合成例1と同様にして、次の平均組成式で示されるポリジオルガノシロキサン(以下、P3という。)を得た。

【化16】



【0018】

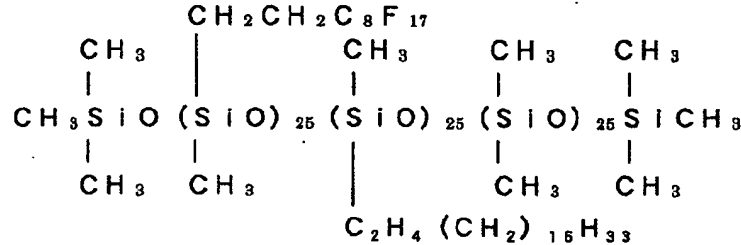
☆50☆【合成例3】合成例1において、ポリオルガノシロキサ

11

ン(P1)を6.46g使用し、アリル官能性ポリオキシエチレン12.6gの代わりに、式：

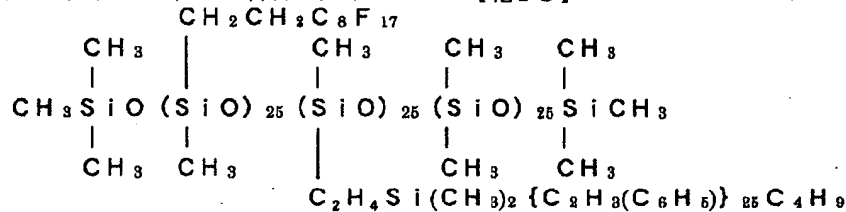
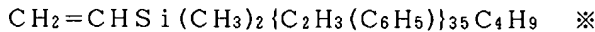


で示される α -オレフィン2.51gを用いた以外は合*



【0019】

【合成例4】合成例1において、アリル官能性ポリオキシエチレン12.6gの代わりに、式：



【0020】

【実施例1】ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学株式会社製、商品名Z200)10部をクロロベンゼン100部に溶解した。この溶液にテトラフルオロエチレン樹脂粉末(ダイキン工業株式会社製、商品名 ルブロンレー2、一次粒子径5 μm 、二次粒子径0.3 μm)1部と、合成例1で得られたポリジオルガノシロキサン(P2)0.1部を添加してよく振り混ぜた。この混合物をマイクロフレイダイザー(みづほ工業株式会社製 M-110V型)を使用して、10000psiの条件下、1回通して混合したところ、均一な分散溶液が得られた。この分散液をガラス瓶に入れて、10分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。この分散溶液中の分散粒子(テトラフルオロエチレン樹脂粉末)の粒子径を測定したところ、平均粒径は161nmであった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオープン中で乾燥させたところ、均一な透明皮膜が得られた。これらの測定結果を表1に示した。

【0021】

【実施例2】実施例1で使用したポリジオルガノシロキサン(P2)の代わりに、合成例2で得られたポリジオルガノシロキサン(P3)を用いた以外は実施例1と同様にして分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、10分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。この分散溶液中の分散粒子(テトラフルオロエチレン樹脂粉末)の粒子径を測定したところ平均粒径は175nmであった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオープン★50

12

*成例1と同様にして、次の平均組成式で示されるポリジオルガノシロキサン(以下、P4という)を得た。

【化17】

※で示されるポリスチレン18.9gを用いた以外は合成例1と同様にして、次式で示されるポリジオルガノシロキサン(以下、P5という)を得た。

【化18】

★中で乾燥させたところ、均一な透明皮膜が得られた。これらの測定結果を表1に示した。

【0022】

【実施例3】実施例1で使用したポリジオルガノシロキサン(P2)の代わりに、合成例3で得られたポリジオルガノシロキサン(P4)を用いた以外は実施例1と同様にして分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、10分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。またこの分散溶液中の分散粒子(テトラフルオロエチレン樹脂粉末)の粒子径を測定したところ、平均粒径は170nmであった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオープン中で乾燥させたところ、均一な透明皮膜が得られた。これらの測定結果を表1に示した。

【0023】

【実施例4】実施例1で使用したポリジオルガノシロキサン(P2)の代わりに、合成例4で得られたポリジオルガノシロキサン(P5)を用いた以外は実施例1と同様にして分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、10分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオープン中で乾燥させたところ、均一な透明皮膜が得られた。均一な透明皮膜を得ることができた。

【0024】

【比較例1】実施例1において、ポリジオルガノシロキサン(P2)を添加しなかった以外は実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、10分間放置した後、その外観

を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離が認められた。分散液中の分散粒子の粒径を測定したところ平均粒径1270nmであった。またこの溶液をスライドガラスへ塗布しオーブン中で乾燥させたところ、不均一*

*な白濁皮膜が得られた。これらの測定結果を表1に併記した。

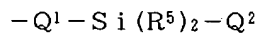
【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
分散状態	良好	良好	良好	良好	不良
液層と沈殿層の分離	なし	なし	なし	なし	あり
平均粒径 (nm)	161	175	170	160	1270
皮膜の状態	均一	均一	均一	均一	不均一

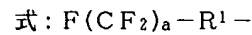
【0026】

【発明の効果】本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤は、側鎖に(A)ポリオキシアルキレン鎖含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基および一般式：



(式中、R⁵は炭素数1～10の置換または非置換の一価炭化水素基であり、Q¹は炭素数1～10のアルキレン基であり、Q²は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。)で表される有機基からなる群から選択される有機基を有 ※

※し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(B)一般



(式中、R¹はアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、aは3以上の整数である。)で表される有機基を有するポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤であるので、これをフッ素樹脂粉末と共に有機樹脂に含有させれば、フッ素樹脂粉末が有機樹脂中に均一に分散するという特徴を有する。また本発明の有機樹脂組成物は、均質で透明性を有し、表面潤滑性に優れた皮膜を形成するという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

)

//(C08L 27/12

83:04)